

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-107254

(P2001-107254A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 2 3 C 18/18		C 2 3 C 18/18	4 K 0 2 2
	18/36	18/36	
H 0 1 L 21/60		H 0 1 L 21/92	6 0 4 M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-284060

(22) 出願日 平成11年10月5日 (1999. 10. 5)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(71) 出願人 599141227

学校法人関東学院

神奈川県横浜市金沢区六浦町4834番地

(72) 発明者 本間 英夫

神奈川県横浜市金沢区六浦町4834番地 関  
東学院大学内

(74) 代理人 100105337

弁理士 眞鍋 潔 (外3名)

最終頁に続く

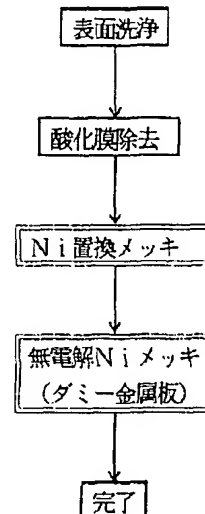
(54) 【発明の名称】 N i 電極層の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 N i 電極層の形成方法に関し、置換処理液に  
対する電位が互いに異なる入出力端子用電極の表面に、  
再現性良く均一な厚さの無電解N i メッキ膜を形成す  
る。

【解決手段】 電子回路素子の入出力端子用電極の表面  
をエッチング処理したのち、N i 置換処理を行って入出  
力端子用電極の表面にN i 置換膜を形成し、次いで、無  
電解N i メッキ浴中で、少なくとも反応開始初期にダミ  
ー金属板を浸漬した状態で、入出力端子用電極の表面に  
無電解N i メッキ膜を析出させる。

本発明の原理的構成の説明図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子回路素子の入出力端子用電極の表面に無電解メッキ法を用いて無電解Niメッキ膜を析出させるNi電極層の形成方法において、前記入出力端子用電極の表面をエッチング処理したのち、Ni置換処理を行って前記入出力端子用電極の表面にNi置換膜を形成し、次いで、無電解Niメッキ浴中で、少なくとも反応開始初期においてダミー金属板を浸漬した状態で、前記入出力端子用電極の表面に無電解Niメッキ膜を析出させることを特徴とするNi電極層の形成方法。

【請求項2】 上記Ni置換処理を、Niイオンとグリシンを含むNi置換処理液で行うことを特徴とする請求項1記載のNi電極層の形成方法。

【請求項3】 上記無電解Niメッキ処理を、Niイオン、グリシン、及び、次亜リン酸ナトリウムを含む無電解Niメッキ浴で行うことを特徴とする請求項1記載のNi電極層の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はNi電極層の形成方法に関するものであり、特に、Alパッド電極等の入出力端子用電極上にハンダ濡れ性改善層或いはバリア層として機能させるNi電極層を均一な厚さに形成するための溶液の構成及びダミー金属板の使用に特徴のあるNi電極層の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置を回路基板等にベアチップ実装する際に、半導体装置に設けた入出力端子用電極、即ち、パッド電極として通常はAlが用いられている。しかし、Alはハンダの濡れ性が悪いためAlパッド電極がむき出しのままでは、ハンダ付けによって半導体装置を直接回路基板等に電気的に接合することは困難である。そこで、Alパッド電極上にハンダ濡れ性の良い、例えば、Au等の導電体層を形成するのが普通である。

【0003】しかし、通常のハンダ(Sn-37%Pb)を用いる場合には、Auはハンダ付けのための加熱時にハンダ中に溶け込み、最悪の場合にはAu膜が無くなってしまい、ハンダがAlパッド電極と直接接合することにより、その結果、ハンダ付けができなくなってしまうという問題がある。

【0004】そこで、この様な問題を解決するために、Alパッド電極とAu膜との間に両者の反応を阻害・防止するためのバリア層としてNi等のバリア層を設けたり、或いは、Niバリア層の上にさらに無電解Niメッキ法によってNiハンダ付け層を積層させることが提案されている。

【0005】ここで、図3を参照して、従来の無電解Niメッキ法を説明する。

図3参照

図3は、従来の無電解Niメッキ法の工程フロー図であり、まず、半導体装置の表面を覆う保護絶縁膜の開口部において露出したAlパッド電極の表面をアセトン或いはエタノールを用いて表面洗浄し、次いで、硫酸或いは硝酸を用いてAlパッド電極の表面の自然酸化膜や汚染膜を除去する。

【0006】次いで、亜鉛置換法(ジンケート法)或いはパラジウム置換法を用いて、Alパッド電極の露出表面に厚さ数100Å程度のZn(亜鉛)或いはPd(パラジウム)のAlとの置換膜を形成したのち、無電解Niメッキによって置換膜上にP含有Ni膜或いはB含有Ni膜等からなるNiハンダ付け層を形成することによってNi電極層の形成工程が完了する。

【0007】しかし、この様な置換膜の形成工程において用いる置換溶液は、Alを溶解しながら置換するものが多く、また、pHが12程度以上の強アルカリ性領域で使用されるため、Alパッド電極やパターンニングに用いるレジストにダメージを与える等の問題が生じる。

【0008】また、将来の半導体装置の実装における有力な接合方法の候補として、厚さ、即ち、高さが数十μmのコアバンパを半導体装置の電極上に形成しておき、このコアバンパをハンダ、導電性接着剤、或いは、異方性導電接着剤などによって回路基板上の電極と接合する方法が検討されている。

【0009】この様なコアバンパを低コストで作製する技術として無電解Niメッキ法が注目されており、このコアバンパの形成に際しては、厚さ数十μmのレジスト或いはドライフィルムを用いてパターンニングすることになるが、この様なレジスト或いはドライフィルムの材料は、現状では、アルカリ溶液に侵され易いことから、強アルカリ性領域で使用される従来の無電解Niメッキ法をそのまま適用することは困難である。

【0010】そこで、低アルカリ性領域で無電解Niメッキを行うことによってバンパ電極を形成することが提案(必要ならば、特開平10-256258号公報参照)されているので、この従来の改良無電解Niメッキ法を図4を参照して説明する。

図4(a)参照

半導体装置21は保護膜23で覆われており、外部電極であるAl電極22の部分に開口部24を形成されている。まず、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>やNaOHの水溶液中に浸漬するウェット・エッチングによってAl電極22の表面に形成された自然酸化膜(図示を省略)を除去したのち、純水により洗浄を行う。

【0011】図4(b)参照

次いで、80℃に保持したpHが9~10のNiを含有するアルカリ性溶液中に20秒浸漬することにより、Al電極22の露出表面にNi粒子膜25を形成する。なお、この場合のNi粒子膜25は、Ni置換反応が進む部分と進まない部分が存在するために、Ni粒子が離散

した状態となる。

【0012】図4(c)参照

次いで、再び、80℃に保持したpHが9～10のNiを含有するアルカリ性溶液中に20秒浸漬することにより、Al電極22の露出表面にNi粒子膜26を形成する。なお、この場合のNi粒子膜26は、Ni粒子膜25の隙間にNi粒子が析出した状態となる。

【0013】図4(d)参照

次いで、純水により洗浄したのち、90℃に保持した無電解Niメッキ液中に2～5分間浸漬することによって、Al電極22上に厚さが1.0～2.0μmのNi膜27を形成する。この場合、Ni粒子膜26が触媒として作用し、Ni粒子膜26上にNiが自己析出してNi膜27が形成される。

【0014】図4(e)参照

次いで、90℃に保持した無電解Auメッキ液中に40分間浸漬することによって、Ni膜27上に厚さが0.2μmのAu膜28を析出させ、次いで、純水で洗浄することによってバンプ電極の形成工程が終了する。

【0015】しかし、この提案においては、pHが9～10の従来よりアルカリ性の弱い溶液を用いてNi置換反応を行っているが、Ni置換溶液の組成については具体的開示が全くなく、直ちに実施することは困難であり、また、無電解Niメッキ液の具体的組成及びそのアルカリ性度(pH)についても何ら開示されていないものである。

【0016】本発明者等は、鋭意研究の結果、Ni置換液及び無電解Niメッキ液として、Ni源となる硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、錯化剤としてのグリシン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ )、及び、還元剤としての次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )からなる混合溶液を用いることによって、pHが8程度の条件においてもAl電極表面に、Ni置換膜ならびに引き続く無電解Niメッキ膜を形成することができることを見いだした(必要ならば、表面技術、Vol. 46, No. 10, p. 946, 1995参照)。

【0017】この様な組成の混合溶液を用いることによって、均一な厚さの無電解Niメッキ膜を形成することが可能になり、また、低アルカリ性であるのでAl電極やレジストに悪影響を与えることがない。なお、この実験は、半導体デバイスと電気的に接触していないAlのベタ電極上にNi置換膜及び無電解Niメッキ膜を析出させたものである。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の様な混合溶液を用いて実際の半導体装置に設けたAlパッド電極上に無電解Niメッキ膜の成膜を試みた結果、各Alパッド電極間で無電解Niメッキ膜の成膜状態が異なるという重大な問題が発生することが明らかになった。

【0019】即ち、半導体装置に設けたAlパッド電極

の中には他のAlパッド電極に比べて無電解Niメッキ膜の膜厚が薄いものがあるという問題が発生する。例えば、信号用電極の場合には問題がないが、接地電極(GND)や電源電極においては、無電解Niメッキ膜があまり析出しないという問題がある。

【0020】この原因について種々検討の結果、半導体装置に設けた各Alパッド電極が、各Alパッド電極が電気的に接続する半導体領域の違いによるビルトインポテンシャルにより、Ni置換処理液に対する電位、即ち、電極電位が異なるためであると推測される。

【0021】したがって、本発明は、置換処理液に対する電位が互いに異なる入出力端子用電極の表面に、再現性良く均一な厚さの無電解Niメッキ膜を形成することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】ここで、図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。なお、図1は、本発明の原理的構成を示すフロー図である。

図1参照

(1)本発明は、電子回路素子の入出力端子用電極の表面に無電解メッキ法を用いて無電解Niメッキ膜を析出させるNi電極層の形成方法において、入出力端子用電極の表面をエッチング処理したのち、Ni置換処理を行って入出力端子用電極の表面にNi置換膜を形成し、次いで、無電解Niメッキ浴中で、少なくとも反応開始初期にダミー金属板を浸漬した状態で、入出力端子用電極の表面に無電解Niメッキ膜を析出させることを特徴とする。

【0023】この様に、入出力端子用電極の表面をエッチング処理して自然酸化膜を除去したのち、Ni置換処理を行って入出力端子用電極の表面にNi置換膜を形成し、次いで、無電解Niメッキ浴中で、少なくとも反応開始初期にダミー金属板を浸漬した状態で、入出力端子用電極の表面に無電解Niメッキ膜を析出させることによって、各入出力端子用電極の置換処理液に対する電位が互いに異なる場合にも、均一な膜厚の無電解Niメッキ膜を析出させることができる。

【0024】特に、ダミー金属板、Cuメッシュ或いはステンレスメッシュ等を無電解Niメッキ浴中に浸漬することによって、このダミー金属板の表面における無電解メッキ反応に伴って発生する水素が無電解Niメッキ浴中の溶存酸素量を減少させ、それによって、微細な入出力端子用電極の表面における無電解メッキ反応が誘発され、反応性が高まるためであると考えられる。

【0025】(2)また、本発明は、上記(1)において、Ni置換処理を、Niイオンとグリシンを含むNi置換処理液で行うことを特徴とする。

【0026】この様に、従来のNi置換処理液から次亜リン酸ナトリウムを除いてNiイオンとグリシンを含む

Ni置換処理液を用いてNi置換処理を行うことによって、電極電位の異なる入出力端子用電極の表面にNi粒子が均一に分布したNi置換膜を形成することができる。

【0027】(3)また、本発明は、上記(1)において、無電解Niメッキ処理を、Niイオン、グリシン、及び、次亜リン酸ナトリウムを含む無電解Niメッキ浴中で行うことを特徴とする。

【0028】この様に、無電解Niメッキ処理は従来と同様に、Niイオン、グリシン、及び、次亜リン酸ナトリウムを含むアルカリ性度の低い無電解Niメッキ浴中で行うことによって、入出力端子用電極或いはレジスト等に悪影響を与えることなく無電解メッキすることが可能になる。

【0029】

【発明の実施の形態】ここで、図2を参照して本発明の第1の実施の形態の製造工程を説明する。

図2(a)参照

まず、半導体素子を形成した半導体ウェハ上に下地絶縁膜11を介して半導体素子の各領域等と接続するととも\*20

硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.05M(モル/リットル)

グリシン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) 0.20M(モル/リットル)

を混合して合計1リットルとなるNi置換溶液を形成し、NaOH或いは $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて、pHを8.0に調整する。

【0033】この様に調整したNi置換溶液を60℃に加温し、60℃に保った状態でNi置換溶液中に半導体ウェハを、例えば、300秒間浸漬して、Cu含有Alパッド電極12の露出表面上に100nm以下、例えば、10nm程度のNi置換膜16を析出させる。 ※30

硫酸ニッケル( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.05M(モル/リットル)

グリシン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) 0.15M(モル/リットル)

次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

0.30M(モル/リットル)

を混合して合計1リットルとなる無電解Niメッキ液を形成し、NaOH或いは $\text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて、pHを9.0に調整する。

【0036】この様に調整した無電解Niメッキ液を60℃に加温し、60℃に保った状態で無電解Niメッキ液中に、ダミー金属板として30mm×30mmのCuメッシュ(#40)を浸漬させるとともに半導体ウェハを、例えば、30分間浸漬して、Ni置換膜16の表面上に、厚さが5.0μmの無電解Niメッキ膜17を析出させる。

【0037】メッキ後のCu含有Alパッド電極12の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、全てのCu含有Alパッド電極12の表面に形成された無電解Niメッキ膜17の膜厚の差は最大でも10%以下であり、ほぼ均一な無電解Niメッキ膜17が形成されていることが確認できた。

★50

\*に入出力端子用電極となるCu含有Alパッド電極12を形成する。なお、図においては、一つのCu含有Alパッド電極12しか示していないが、実際には、一つの半導体チップ当り、信号用電極、接地用電極、或いは、電源用電極等が数十個形成されているものであり、また、この場合のCu含有Alパッド電極12のサイズとしては、例えば、100μm×100μmで、厚さは0.6~0.7μmである。

【0030】このCu含有Alパッド電極12に無電解Niメッキ層を形成するために、保護絶縁膜13には選択的なエッチング処理によって開口部14が形成されている。なお、この段階で、Cu含有Alパッド電極12の表面には薄い自然酸化膜15が形成されている。

【0031】図2(b)参照

次いで、アセトンやエタノールを用いて、25℃において2分間の洗浄処理を行ったのち、フッ酸の水溶液を用いて25℃で30秒間エッチングすることによって、自然酸化膜15を除去する。

【0032】図2(c)参照

次いで、純水に、

※【0034】この時点で、Cu含有Alパッド電極12の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、Cu含有Alパッド電極12の表面にNi粒子が均一に分布しており、全面にNi置換膜16が形成されているのが確認された。

【0035】図2(d)参照

次いで、純水に、

★【0038】なお、比較のために、無電解Niメッキ液中にCuメッシュを浸漬しない状態で無電解Niメッキを行った結果、全てのCu含有Alパッド電極12の表面に無電解Niメッキ膜17が形成されていることが確認されたが、無電解Niメッキ膜17の厚さが、他の無電解Niメッキ膜17に比べて1/2以下になっているCu含有Alパッド電極12の存在が確認された。

【0039】したがって、ダミー金属板を無電解Niメッキ液中に浸漬することによって、析出する無電解Niメッキ膜の膜厚を均一にすることができるものである。このダミー金属板の効果は、ダミー金属板の表面でも無電解メッキ反応が起こり、それに伴って発生する水素が無電解Niメッキ液中の溶存酸素量を低減させ、それによって、微細なCu含有Alパッド電極12の表面での無電解メッキ反応が誘発され、反応性が向上するためと

考えられる。

【0040】この様に、本発明の第1の実施の形態においては、まず、Niイオンとグリシンを含むNi置換溶液中でCu含有Alパッド電極12の表面にNi置換膜16を形成し、次いで、Niイオンとグリシンと次亜リン酸ナトリウムを含む無電解Niメッキ液中で、ダミー金属板を共存させた状態で無電解Niメッキ膜17を形成しているため、全てのCu含有Alパッド電極12の表面にほぼ均一な厚さの無電解Niメッキ膜17を形成することができる。

【0041】また、この場合のNi置換溶液及び無電解Niメッキ液のpHは、夫々、8.0及び9.0であり、比較的アルカリ性度が低いので、Cu含有Alパッド電極12やレジスト等に悪影響を与えることがない。

【0042】次に、本発明の第2の実施の形態を説明するが、Ni置換処理におけるNi置換溶液を構成するグリシンの添加量、pH、及び、温度を変化させたものであり、その他の条件及び工程は上記の第1の実施の形態と全く同様であるので、製造工程の説明は省略する。なお、pHの調整において、アルカリ性度を高める場合にはNaOHを添加し、アルカリ性度を低める場合にはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加する。

【0043】実験の結果、グリシンの量は0.1～0.3M（モル／リットル）の範囲が好適であり、また、pHは7～12の範囲が好適であった。また、Ni置換溶液の温度は、50～80℃の範囲が好適であった。

【0044】次に、本発明の第3の実施の形態を説明するが、無電解Niメッキ処理における無電解Niメッキ液を構成するグリシンの添加量、次亜リン酸ナトリウムの添加量、pH、及び、温度を変化させたものであり、その他の条件及び工程は上記の第1の実施の形態と全く同様であるので、製造工程の説明は省略する。

【0045】実験の結果、グリシンの量は0.1～0.3M（モル／リットル）の範囲が好適であり、また、次亜リン酸ナトリウムの量は0.2～0.4M（モル／リットル）の範囲が好適であり、さらに、pHは8～12の範囲が好適であった。また、無電解Niメッキ液の温度は、50～80℃の範囲が好適であった。なお、グリシンの量が0.3M（モル／リットル）を超えると、無電解Niメッキ膜の析出速度が速くなりすぎ、膜の表面が荒れるので好ましくない。

【0046】以上、本発明の各実施の形態を説明してきたが、本発明は各実施の形態に記載した構成及び条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。例えば、本発明の各実施の形態においては、無電解Niメッキ処理を行う際に、Cuメッシュを無電解Niメッキ液中に浸漬しているが、ステンレスメッシュ等の他のダミー金属板を用いても良いものであり、その表面で無電解メッキ反応が生じやすい金属であれば良い。

【0047】また、上記の各実施の形態においては、表面積、したがって、反応面積を増大させるためのダミー

金属板としてメッシュ状のダミー金属板を用いているが、必ずしもメッシュ状である必要はなく、通常の板状のものであっても良い。

【0048】また、上記の各実施の形態においては、Cuメッシュを無電解Niメッキ液中に浸漬したままで無電解メッキを行っているが、Cuメッシュは各パッド電極における無電解メッキ反応を速やかに開始させるためのイニシエーターであるので、途中で、例えば、反応開始から3分後にダミー金属板を無電解Niメッキ液から取り出しても良いものであり、それによって、無電解Niメッキ液の過度な浪費を抑制することができる。

【0049】また、上記の各実施の形態においては、無電解Niメッキ処理を一定の温度条件で行っているが、温度は必ずしも一定である必要はなく、例えば、60℃において3分間程度浸漬してNi初期膜を形成し、次いで、80℃において成膜しても良いものであり、全てのCu含有Alパッド電極の表面上により均一な膜厚の無電解Niメッキ膜を析出することができる。

【0050】また、上記の各実施の形態の説明においては、入出力端子用電極として、エレクトロマイグレーション耐性或いはストレス・マイグレーション耐性を高めるために0.数%のCuを含有したCu含有Alパッド電極を用いているが、単純なAl電極や他のAl合金電極を用いても良いものである。

【0051】また、上記の各実施の形態においては、無電解Niメッキ膜が最終層であるが、図4に示した従来例と同様に、無電解Niメッキ膜を形成したのち、無電解Auメッキ処理を施して、無電解Niメッキ膜上にAuメッキ膜を設けても良いものである。

【0052】また、上記の各実施の形態においては、対象を半導体装置としているが、半導体装置に限られるものではなく、抵抗やコンデンサ或いはコイル等からなる薄膜ICであっても良く、さらには、強誘電体を用いた光デバイス等であっても良いものである。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、低アルカリ性度のNi置換溶液と無電解Niメッキ液の組成を互いに異なるように設定するとともに、無電解Niメッキ液中にダミー金属板を浸漬した状態で無電解Niメッキ処理を行っているため、全ての入出力端子用電極の表面にほぼ均一な膜厚の無電解Niメッキ膜を析出させることができ、半導体装置を実装する際に信頼性を向上することができ、ひいては、高集積度半導体装置の低コスト化、製造歩留りの向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理的構成の説明図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態の製造工程の説明図である。

【図3】従来の無電解Niメッキ法の工程フロー図である。

【図4】従来の改良無電解Niメッキ法の説明図である。

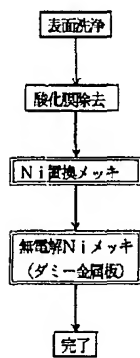
【符号の説明】

- 11 下地絶縁膜
- 12 Cu含有Alパッド電極
- 13 保護絶縁膜
- 14 開口部
- 15 自然酸化膜
- 16 Ni置換膜

- 17 Ni無電解メッキ膜
- 21 半導体装置
- 22 Al電極
- 23 保護膜
- 24 開口部
- 25 Ni粒子膜
- 26 Ni粒子膜
- 27 Ni膜
- 28 Au膜

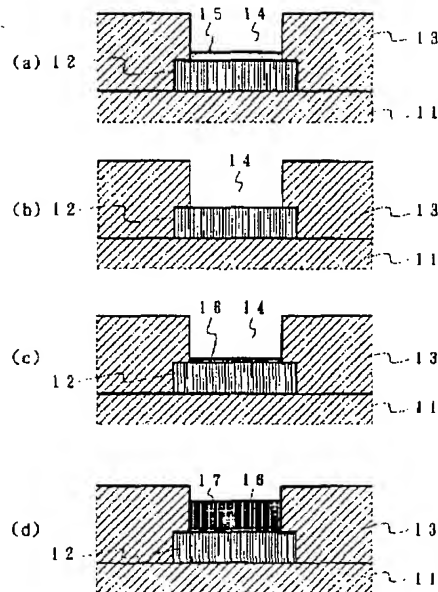
【図1】

本発明の原理的構成の説明図



【図2】

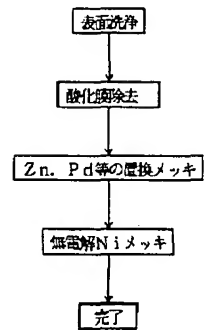
本発明の第1の実施の形態の製造工程の説明図



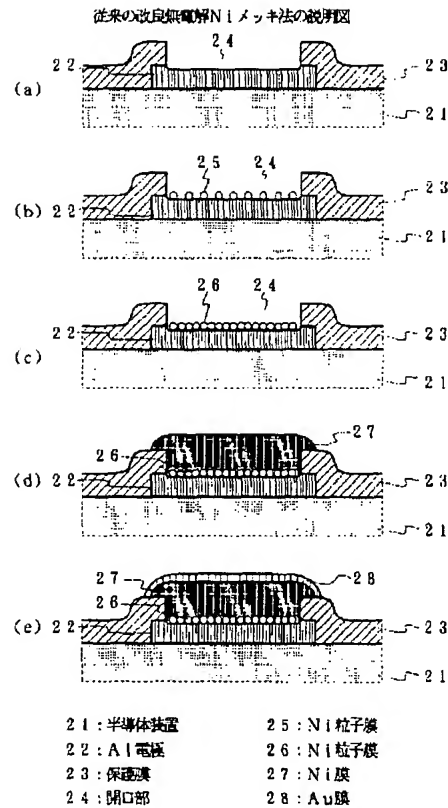
- 11: 下地絶縁膜
- 12: Cu含有Alパッド電極
- 13: 保護絶縁膜
- 14: 開口部
- 15: 自然酸化膜
- 16: Ni置換膜
- 17: Ni無電解メッキ膜

【図3】

従来の無電解Niメッキ法の工程フロー図



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 薫  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内  
 (72)発明者 山田 光隆  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内

(72)発明者 渡辺 勲  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内  
 Fターム(参考) 4K022 AA02 AA41 BA14 BA36 CA03  
 CA28 DA01 DB02 DB04 DB07  
 DB08

PAT-NO: JP02001107254A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001107254 A  
TITLE: DEPOSITION METHOD OF Ni ELECTRODE  
LAYER  
PUBN-DATE: April 17, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HONMA, HIDEO	N/A
HASHIMOTO, KAORU	N/A
YAMADA, MITSUTAKA	N/A
WATANABE, ISAO	N/A

INT-CL (IPC): C23C018/18, C23C018/36 , H01L021/60

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an electroless Ni plating film, as an Ni electrode layer, having uniform thickness and superior reproducibility on the surface of electrodes for input-output terminals different from each other in the potential to a substitution treatment solution.

SOLUTION: Etching treatment is applied to the surface of electrodes for input-output terminals for electronic circuit elements. Then Ni substitution treatment is performed to form Ni substituted film on the surface of the electrodes for input-output terminals. Subsequently, electroless Ni plating film is deposited onto the surface of the electrodes for input-output terminals in an electroless Ni plating bath, in a state where a dummy metal sheet is immersed at least in the initial stage of the beginning of reaction.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO



----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an electroless Ni plating film, as an Ni electrode layer, having uniform thickness and superior reproducibility on the surface of electrodes for input-output terminals different from each other in the potential to a substitution treatment solution.

Abstract Text - FPAR (2):

SOLUTION: Etching treatment is applied to the surface of electrodes for input-output terminals for electronic circuit elements. Then Ni substitution treatment is performed to form Ni substituted film on the surface of the electrodes for input-output terminals. Subsequently, electroless Ni plating film is deposited onto the surface of the electrodes for input-output terminals in an electroless Ni plating bath, in a state where a dummy metal sheet is immersed at least in the initial stage of the beginning of reaction.

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the formation method of nickel electrode layer which has the feature in the composition of the solution for forming in uniform thickness nickel electrode layer especially operated as a pewter wettability improvement layer or a barrier layer on electrodes for input/output terminals, such as aluminum pad electrode, about the formation method of nickel electrode layer, and use of a dummy metal plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the electrode for input/output terminals prepared in the semiconductor device, i.e., a pad electrode, in case bare chip mounting of the semiconductor device is carried out conventionally at the circuit board etc., aluminum is usually used. However, since the wettability of aluminum of a pewter is bad, it is difficult to join a semiconductor device to the direct circuit board etc. electrically by soldering, while aluminum pad electrode has been unreserved. Then, pewter wettability is good on aluminum pad electrode, for example, usually conductor layers, such as Au, are formed.

[0003] However, in using the usual pewter (Sn-37% Pb), at the time of heating for soldering, in a pewter, penetration and when the worst, Au film of Au is lost, and when a pewter contacts aluminum bump electrode and directly, as a result, it has a problem of soldering becoming impossible.

[0004] Then, in order to solve such a problem, barrier layers, such as nickel, are prepared as a barrier layer for checking and preventing both reaction between aluminum bump electrode and Au film, or carrying out the laminating of the nickel soldering layer with non-electrolyzed nickel plating further on nickel barrier layer is proposed.

[0005] Here, the conventional non-electrolyzed nickel plating is explained with reference to drawing 3. Drawing 3 reference drawing 3 is the process flow view of the conventional non-electrolyzed nickel plating, first carries out surface washing of the front face of aluminum pad electrode which exposed the front face of a semiconductor device in opening of a wrap protection insulator layer using an acetone or ethanol, and, subsequently removes the surface natural oxidation film and surface pollution film of aluminum pad electrode using a sulfuric acid or a nitric acid.

[0006] Subsequently, after forming a substitution film with aluminum of Zn (zinc) of about 100Å of thickness numbers, or Pd (palladium) in the exposure front face of aluminum pad electrode using a zinc immersion process (the zincate method) or a palladium substitution method, the formation process of nickel electrode layer is completed by forming nickel soldering layer which consists of a P content nickel film or a B content nickel film on a substitution film by non-electrolyzed nickel plating.

[0007] However, the substitution solution used in the formation process of such a substitution film has many which are replaced while dissolving aluminum, and since pH is used in a 12 or more-about strong-base nature field, problems, such as giving a damage to the resist used for aluminum pad electrode or patterning, produce it.

[0008] Moreover, thickness, i.e., height, forms the core bump who is dozens of micrometers on the electrode of a semiconductor device as a candidate of the leading junction method in mounting of a

future semiconductor device, and the method of joining this core bump to the electrode on the circuit board with a pewter, an electroconductive glue, or anisotropy electric conduction adhesives is examined.

[0009] non-electrolyzed nickel plating observes as technology which produces such a core bump by the low cost -- having -- \*\*\*\* -- this core bump's formation -- facing -- the number of thickness -- although patterning will be carried out using a 10-micrometer resist or a dry film, since an alkali solution is easy to be invaded in the present condition, the material of such a resist or a dry film is difficult for applying the conventional radio solution nickel plating used in a strong-base nature field as it is

[0010] Then, since forming a bump electrode by performing non-electrolyzed nickel plating in a low alkaline field is proposed (refer to JP, 10-256258, A if required), this conventional improvement radio solution nickel plating is explained with reference to drawing 4.

The drawing 4 (a) reference semiconductor device 21 is covered by the protective coat 23, and is having opening 24 formed in the portion of the aluminum electrode 22 which is an external electrode. First, H3 PO4 Pure water washes, after removing the natural oxidation film (illustration is omitted) formed in the front face of the aluminum electrode 22 of the wet etching immersed into the solution of NaOH.

[0011] Drawing 4 (b) Subsequently to 80 degrees C, nickel particle film 25 is formed in the exposure front face of the aluminum electrode 22 3 \*\* by being immersed for 20 seconds into the alkaline solution in which held pH contains nickel of 9-10. In addition, since the portion to which nickel substitution reaction progresses, and the portion which does not progress exist, nickel particle film 25 in this case will be in the state where nickel particle was dispersed.

[0012] Drawing 4 (c) Subsequently to 80 degrees C, nickel particle film 26 is again formed in the exposure front face of the aluminum electrode 22 3 \*\* by being immersed for 20 seconds into the alkaline solution in which held pH contains nickel of 9-10. In addition, nickel particle film 26 in this case will be in the state where nickel particle deposited in the gap of nickel particle film 25.

[0013] Drawing 4 (d) 3 \*\*, subsequently, after pure water washes, thickness forms the nickel film 27 which is 1.0-2.0 micrometers on the aluminum electrode 22 by being immersed for 2 - 5 minutes into non-electrolyzed nickel plating liquid held at 90 degrees C. In this case, nickel particle film 26 acts as a catalyst, on nickel particle film 26, nickel carries out a self-deposit and the nickel film 27 is formed.

[0014] Drawing 4 (e) 3 \*\*, subsequently to 90 degrees C, by being immersed for 40 minutes into held non-electrolyzed Au plating liquid, the Au film 28 whose thickness is 0.2 micrometers is deposited on the nickel film 27, and, subsequently the formation process of a bump electrode is completed by washing with pure water.

[0015] However, in this proposal, although nickel substitution reaction is performed using the weak solution with pH more nearly alkaline than the former of 9-10, there is no concrete indication about composition of nickel substitution solution, and it is difficult to carry out immediately and is not indicated at all about concrete composition of non-electrolyzed nickel plating liquid, and its alkalinity (pH).

[0016] this invention person etc. wholeheartedly as a result of research as nickel displacing solution and non-electrolyzed nickel plating liquid The nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) used as the source of nickel, the glycine as a complexing agent ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ), And by using the mixed solution which consists of sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ) as a reducing agent pH found out that non-electrolyzed nickel plating film which follows nickel substitution film row could be formed in aluminum electrode front face also in the conditions which are about eight (46 if required surface technology, 10, p.946, 1995 references). [ Vol. No. ]

[0017] By using the mixed solution of such composition, it becomes possible to form non-electrolyzed nickel plating film of uniform thickness, and since it is low alkalinity, it does not have a bad influence on aluminum electrode or a resist. In addition, this experiment deposits nickel substitution film and non-electrolyzed nickel plating film on the solid electrode of aluminum which does not touch a semiconductor device electrically.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as a result of trying membrane formation of non-

electrolyzed nickel plating film on aluminum pad electrode prepared in the actual semiconductor device using the above mixed solutions, it became clear that the serious problem that the membrane formation states of non-electrolyzed nickel plating film differ by each aluminum pad inter-electrode occurs.

[0019] That is, the problem that there are some aluminum pad electrodes which have the thin thickness of non-electrolyzed nickel plating film and which were prepared in the semiconductor device compared with other aluminum pad electrodes occurs. For example, although there is no problem in the case of the electrode for signals, in a grounding electrode (GND) or a power supply electrode, there is a problem that non-electrolyzed nickel plating film seldom deposits.

[0020] Many things are conjectured to be because for the potential to nickel substitution processing liquid, i.e., electrode potential, to change with built-in potentials by the difference in the semiconductor region which each aluminum pad electrode connects [ each aluminum pad electrode prepared in the semiconductor device ] electrically about this cause as a result of examination.

[0021] Therefore, this invention aims at the potential to substitution processing liquid forming non-electrolyzed nickel plating film of uniform thickness with sufficient repeatability in the front face of a mutually different electrode for input/output terminals.

[0022]

[Means for Solving the Problem] Here, with reference to drawing 1, the The means for solving a technical problem in this invention is explained. In addition, drawing 1 is the flow view showing the theoretic composition of this invention.

In the formation method of nickel electrode layer of the drawing 1 reference (1) this invention using an electroless deposition method for the front face of the electrode for input/output terminals of an electronic-circuitry element, and depositing non-electrolyzed nickel plating film After carrying out etching processing of the front face of the electrode for input/output terminals, nickel substitution processing is performed and nickel substitution film is formed in the front face of the electrode for input/output terminals. subsequently In non-electrolyzed nickel plating bath, it is characterized by depositing non-electrolyzed nickel plating film on the front face of the electrode for input/output terminals in the state where the dummy metal plate was immersed in early stages of the reaction start at least.

[0023] After carrying out etching processing of the front face of the electrode for input/output terminals and removing a natural oxidation film, nickel substitution processing is performed and nickel substitution film is formed in the front face of the electrode for input/output terminals. thus, subsequently In the state where the dummy metal plate was immersed in early stages of the reaction start at least in non-electrolyzed nickel plating bath When the potentials to the substitution processing liquid of each electrode for input/output terminals differ mutually by depositing non-electrolyzed nickel plating film on the front face of the electrode for input/output terminals, non-electrolyzed nickel plating film of uniform thickness can be deposited.

[0024] Especially, the hydrogen which generates a dummy metal plate, Cu mesh, or a stainless steel mesh by being immersed during non-electrolyzed nickel plating bath with the electroless deposition reaction in the front face of this dummy metal plate decreases the dissolved acid quantum under non-electrolyzed nickel plating bath, the electroless deposition reaction in the front face of the detailed electrode for input/output terminals is induced by it, and it is thought that it is for reactivity to increase.

[0025] (2) Moreover, this invention is characterized by performing nickel substitution processing in nickel substitution processing liquid containing nickel ion and a glycine in the above (1).

[0026] Thus, nickel particle can form nickel substitution film distributed uniformly in the front face of the electrode for input/output terminals on which electrode potentials differ by performing nickel substitution processing using nickel substitution processing liquid which contains nickel ion and a glycine except for sodium hypophosphite from conventional nickel substitution processing liquid.

[0027] (3) Moreover, this invention is characterized by performing non-electrolyzed nickel plating processing in nickel ion, a glycine, and non-electrolyzed nickel plating bath containing sodium hypophosphite in the above (1).

[0028] Thus, it becomes possible by performing non-electrolyzed nickel plating processing as usual in

nickel ion, a glycine, and the low radio solution nickel plating bath of the alkalinity containing sodium hypophosphite to carry out electroless deposition, without having a bad influence on the electrode for input/output terminals, or a resist.

[0029]

[Embodiments of the Invention] Here, with reference to drawing 2, the manufacturing process of the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained.

Drawing 2 (a) 3 \*\*, first, while connecting with each field of a semiconductor device etc. through the ground insulator layer 11 on the semiconductor wafer in which the semiconductor device was formed, the Cu content aluminum pad electrode 12 used as the electrode for input/output terminals is formed. In addition, in drawing, although only one Cu content aluminum pad electrode 12 is shown, in fact, per semiconductor chip, the electrode for signals, the electrode for grounding, or the electrode for power supplies is formed [ dozens of ], as size of the Cu content aluminum pad electrode 12 in this case, it is 100micrometerx100micrometer, for example, and thickness is 0.6-0.7 micrometers.

[0030] In order to form non-electrolyzed nickel deposit in this Cu content aluminum pad electrode 12, opening 14 is formed in the protection insulator layer 13 of alternative etching processing. In addition, the thin natural oxidation film 15 is formed in the front face of the Cu content aluminum pad electrode 12 in this stage.

[0031] Drawing 2 (b) 3 \*\*, subsequently, after performing washing processing for 2 minutes in 25 degrees C using an acetone or ethanol, the natural oxidation film 15 is removed by \*\*\*\*\*ing for 30 seconds at 25 degrees C using the solution of fluoric acid.

[0032] Drawing 2 (c) Subsequently it is pure water 3 \*\*. Nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.05M (a mol/liter)

Glycine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) 0.20M (a mol/liter)

nickel substitution solution which \*\*\*\*\* and becomes a total of 1l. is formed, and it is NaOH or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It uses and pH is adjusted to 8.0.

[0033] Thus, adjusted nickel substitution solution is warmed at 60 degrees C, in the state where it kept at 60 degrees C, a semiconductor wafer is immersed for 300 seconds into nickel substitution solution, for example, and nickel substitution film 16 about 100nm or less, for example, 10nm, is deposited on the exposure front face of the Cu content aluminum pad electrode 12.

[0034] It was checked that nickel particle is uniformly distributed over the front face of the Cu content aluminum pad electrode 12 at this time, and nickel substitution film 16 is formed in the whole surface in it when the front face of the Cu content aluminum pad electrode 12 is observed with a scanning electron microscope.

[0035] Drawing 2 (d) Subsequently it is pure water 3 \*\*. Nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$  and  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.05M (a mol/liter)

Glycine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) 0.15M (a mol/liter)

Sodium hypophosphite ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ )

0.30M (a mol/liter)

Non-electrolyzed nickel plating liquid which \*\*\*\*\* and becomes a total of 1l. is formed, and it is NaOH or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It uses and pH is adjusted to 9.0.

[0036] Thus, adjusted non-electrolyzed nickel plating liquid is warmed at 60 degrees C, in the state where it kept at 60 degrees C, while making 30mmx30mm Cu mesh (#40) immersed as a dummy metal plate into non-electrolyzed nickel plating liquid, it is immersed for 30 minutes and a semiconductor wafer deposits non-electrolyzed nickel plating film 17 whose thickness is 5.0 micrometers on the front face of nickel substitution film 16.

[0037] When the front face of the Cu content aluminum pad electrode 12 after plating was observed with the scanning electron microscope, the difference of the thickness of non-electrolyzed nickel plating film 17 formed in the front face of all the Cu content aluminum pad electrodes 12 is 10% or less at the maximum, and it has checked that almost uniform non-electrolyzed nickel plating film 17 was formed.

[0038] In addition, although it was checked that non-electrolyzed nickel plating film 17 is formed in the front face of all the Cu content aluminum pad electrodes 12 as a result of performing non-electrolyzed

nickel plating in the state where Cu mesh is not immersed into non-electrolyzed nickel plating liquid for comparison Existence of the Cu content aluminum pad electrode 12 from which the thickness of non-electrolyzed nickel plating film 17 has become 1/2 or less compared with other non-electrolyzed nickel plating films 17 was checked.

[0039] Therefore, thickness of non-electrolyzed nickel plating film which deposits can be made uniform by immersing a dummy metal plate into non-electrolyzed nickel plating liquid. An electroless deposition reaction occurs also on the front face of a dummy metal plate, the hydrogen generated in connection with it reduces the dissolved acid quantum in non-electrolyzed nickel plating liquid, the electroless deposition reaction in the front face of the detailed Cu content aluminum pad electrode 12 is induced by it, and the effect of this dummy metal plate is considered for reactivity to improve.

[0040] Thus, it sets in the gestalt of operation of the 1st of this invention. nickel substitution film 16 is formed in the front face of the Cu content aluminum pad electrode 12 in nickel substitution solution containing nickel ion and a glycine. first, subsequently In non-electrolyzed nickel plating liquid containing nickel ion, a glycine, and sodium hypophosphite Since non-electrolyzed nickel plating film 17 is formed in the state where the dummy metal plate was made to live together, non-electrolyzed nickel plating film 17 of almost uniform thickness can be formed in the front face of all the Cu content aluminum pad electrodes 12.

[0041] Moreover, it is 8.0 and 9.0, alkalinity is a low comparatively, and pH of nickel substitution solution in this case and non-electrolyzed nickel plating liquid does not have a bad influence on the Cu content aluminum pad electrode 12, a resist, etc., respectively.

[0042] Next, although the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained, the addition of the glycine which constitutes nickel substitution solution in nickel substitution processing, pH, and temperature are changed, and since other conditions and processes are completely the same as the gestalt of the 1st operation of the above, explanation of a manufacturing process is omitted. In addition, when adding NaOH in adjustment of pH in raising alkalinity, and lowering alkalinity, it is H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. It adds.

[0043] As a result of the experiment, the range of 0.1-0.3M (a mol/liter) was suitable for the amount of a glycine, and the range of 7-12 was suitable for pH. Moreover, the range of 50-80 degrees C was suitable for the temperature of nickel substitution solution.

[0044] Next, although the gestalt of operation of the 3rd of this invention is explained, the addition of the glycine which constitutes non-electrolyzed nickel plating liquid in non-electrolyzed nickel plating processing, the addition of sodium hypophosphite, pH, and temperature are changed, and since other conditions and processes are completely the same as the gestalt of the 1st operation of the above, explanation of a manufacturing process is omitted.

[0045] As a result of the experiment, the range of 0.1-0.3M (a mol/liter) was suitable for the amount of a glycine, and the range of 0.2-0.4M (a mol/liter) was suitable for the amount of sodium hypophosphite, and the range of 8-12 was still more suitable for pH. Moreover, the range of 50-80 degrees C was suitable for the temperature of non-electrolyzed nickel plating liquid. In addition, if the amount of a glycine exceeds 0.3M (a mol/liter), since the deposit speed of non-electrolyzed nickel plating film will become quick too much and a membranous front face will be ruined, it is not desirable.

[0046] As mentioned above, although the gestalt of each operation of this invention has been explained, this invention is not restricted to the composition and the conditions which were indicated in the gestalt of each operation, and various kinds of change is possible for it. For example, in the gestalt of each operation of this invention, although Cu mesh is immersed into non-electrolyzed nickel plating liquid in case non-electrolyzed nickel plating processing is performed, what is necessary is just the metal which may use other dummy metal plates, such as a stainless steel mesh, and an electroless deposition reaction tends to produce on the front face.

[0047] Moreover, in the gestalt of each above-mentioned operation, although the mesh-like dummy metal plate is used as a dummy metal plate for increasing a surface area, therefore reaction area, it is not necessary to be necessarily a mesh-like, and you may be the thing of the usual tabular.

[0048] Moreover, although electroless deposition is performed in the gestalt of each above-mentioned operation while Cu mesh had been immersed into non-electrolyzed nickel plating liquid Since Cu mesh

is an initiator for making the electroless deposition reaction in each pad electrode start promptly. On the way, a dummy metal plate may be picked out from non-electrolyzed nickel plating liquid in [ of a reaction start for example, ] 3 minutes, and too much waste of non-electrolyzed nickel plating liquid can be suppressed by it.

[0049] Moreover, in the gestalt of each above-mentioned operation, although non-electrolyzed nickel plating processing is performed on certain temperature conditions. Temperature does not necessarily need to be fixed, for example, in 60 degrees C, it carries out being grade immersed of it for 3 minutes, and it forms the initial film of nickel, subsequently, may form membranes in 80 degrees C, and can deposit non-electrolyzed nickel plating film of uniform thickness by the front-face top of all Cu content aluminum pad electrodes.

[0050] Moreover, in explanation of the gestalt of each above-mentioned operation, although the Cu content aluminum pad electrode containing Cu of 0. several percent is used as an electrode for input/output terminals in order to raise electromigration resistance or stress migration resistance, you may use simple aluminum electrode and other aluminum alloy electrodes.

[0051] Moreover, in the gestalt of each above-mentioned operation, although non-electrolyzed nickel plating film is the last layer, after forming non-electrolyzed nickel plating film, non-electrolyzed Au plating processing may be performed and Au plating film may be prepared on non-electrolyzed nickel plating film like the conventional example shown in drawing 4.

[0052] Moreover, in the gestalt of each above-mentioned operation, although the semiconductor device is set as the target, you may be the thin film IC which is not restricted to a semiconductor device and consists of resistance, a capacitor or a coil, etc., and may be an optical device using the ferroelectric etc. further.

[0053]

[Effect of the Invention] While according to this invention setting up composition of nickel substitution solution of low alkalinity, and non-electrolyzed nickel plating liquid so that it may differ mutually. Since non-electrolyzed nickel plating processing is performed in the state where the dummy metal plate was immersed into non-electrolyzed nickel plating liquid. The place which can improve reliability in case non-electrolyzed nickel plating film of almost uniform thickness can be deposited on the front face of all the electrodes for input/output terminals and a semiconductor device is mounted in it, as a result contributes to low-cost-izing of a highly-integrated semiconductor device and improvement in the manufacture yield is large.

---

[Translation done.]